

综述与专论

甲基硅氧烷在污水处理厂中的环境行为

王 艺, 陈 川, 张子峰, 任南琪

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 硅氧烷由硅氧原子交替排列形成主链骨架, 由于它们的高疏水性、润滑性、稳定性, 被广泛地应用于润滑剂、密封剂以及个人护理品、化妆品等, 并逐步扩大应用到纺织品以及表面涂层材料。而挥发性甲基硅氧烷在环境中具有持久性、生物富集性且部分具有生殖毒性, 因此引起人们的广泛关注。本文归纳了国内外有关挥发性甲基硅氧烷的使用和分布状况, 概述了硅氧烷在污水处理厂中的环境行为与归趋。目前, 污水处理厂中硅氧烷的去除主要以吸附为主(去除率高达 90%以上), 其余的部分主要以大气挥发及生物降解的方式散失, 且生物降解的机制尚不明晰, 提出未来应从污泥中硅氧烷的转化规律及生物降解机制的角度开展进一步深入研究。

关键词: 挥发性甲基硅氧烷; 环境行为; 归趋; 生物降解; 吸附

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151433

中图分类号: X 522

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 01—0083—06

Environmental behavior of siloxane in wastewater treatment plants

WANG Yi, CHEN Chuan, ZHANG Zifeng, REN Nanqi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, Heilongjiang, China)

Abstract: Silicon atom and oxygen atom are arranged alternately in the formation of the main chain skeleton of siloxane. Due to the characteristics of high hydrophobicity, lubricity and stability, siloxane is widely employed as a raw material in lubricants, sealants, cosmetics and personal care products *etc.*, and it is also applied in producing textile goods and superficial coating materials frequently. It is the environmental characteristics of high persistence, biological enrichment and reproductive toxicity that have drawn increasing attention to volatile methyl siloxane (VMS) during the past few years. This study outlines the context of the utilization and distribution of VMS, and its environmental behavior and fate in water treatment plants (WWTPs) are also discussed both at home and abroad. The current removal method of VMS adopted by WWTPs is primarily *via* absorption which contributes to over 90% of the reduction of that in influent. The majority of the rest is further eliminated by atmospheric volatilization and biodegradation. However, the mechanism of the biodegradation of VMS in water environment currently remains unclear, and it is suggested that the further study should place more attention to the analysis of the principle of the transformation and the mechanism of biodegradation of VMS in sludge.

Key words: volatile methyl siloxane (VMS); environmental behavior; fate; biodegradation; absorption

引 言

在地球表面, 硅的含量仅次于氧, 约占地壳总

质量的 28%。通常情况下, 硅与氧结合形成含氧化合物, 其中最主要的硅氧化合物是聚二甲基硅氧烷, 简称 PDMS。其硅氧原子交替排列形成主链骨架,

2015-09-10 收到初稿, 2015-11-23 收到修改稿。

联系人: 任南琪。第一作者: 王艺 (1992—), 女, 硕士研究生。

Received date: 2015-09-10.

Corresponding author: Prof. REN Nanqi, rnq@hit.edu.cn

主链骨架中的硅原子与甲基连接, 分为链状和环状(图 1)。在通常情况下, 环状甲基硅氧烷主要包括 D3~D7(其中 D 代表环状, 数字代表所含的硅原子的数目), 链状主要包括 L4~L16(其中 L 代表链状, 数字代表所含的硅原子的数目)。

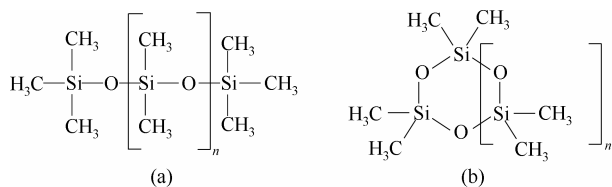


图 1 链状和环状甲基硅氧烷

Fig.1 Line-like(a) and cyclic(b) methyl siloxane

自美国道康宁公司在 1943 年合成了硅氧烷化合物以来, 聚二甲基硅氧烷在工业生产、个人护理品以及生物医学设备中已被广泛应用, 其中个人护理品和化妆品是其主要的方向^[1], 甚至在某些食品中, 也存在作为消沫剂的聚二甲基硅氧烷成分。聚二甲基硅氧烷具有很多衍生物, 从而被更广泛地应用到工业生产以及建筑物等各个方面如燃料添加剂、汽车抛光剂等^[2]。

甲基硅氧烷最主要的污染源即为大众所使用的化妆品、个人护理品和日用品。在过去的 25 年里, 欧洲、美国、加拿大每年的销售总量分别为 40000 吨、99000 吨、26657 吨^[3]。在 2008 和 2009 年, 中国硅氧烷总销售额约占世界 1/4, 其中环状甲基硅氧烷超出世界 1/2^[4], 而 2013 和 2014 年每年总产能已突破百万吨, 分别为 100 万吨和 113.5 万吨, 产能过剩率不超过 10%。

2008 年 Horii 等^[5]报道: 2006 年, 日本和美国的化妆品和个人护理品中的 D4、D5、D6 的浓度依次为 9.4、81.8、43.1 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重)。2009 年 Wang 等^[6]报道: 2007 和 2008 年, 加拿大一些地区中 D4、D5、D6 在化妆品和一些儿童用品中的浓度依次为 11.0、683.0、97.7 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重)。这些研究表明: 环状挥发性甲基硅氧烷(cVMS)在化妆品和个人护理品中的含量非常高, 意味着这些产品是环境中 cVMS 的重要来源。

由于 cVMS 疏水疏油, 具有高挥发性, 化妆品及个人护理品等环境中的 cVMS 近 90% 会挥发到大气中, 而剩余的 10% 会进入生活废水中, 从而排放到污水处理厂(WWTPs)^[7], 因此污水厂成为挥发性甲基硅氧烷在水生环境中的源头, 生活废水中的硅氧烷去除的第一步是在 WWTPs 中进行, 所以分析污水处理厂中硅氧烷的环境行为十分必要。

有研究表明, D4 能够大幅度降低雌性生物的排卵数量^[8]。欧盟以及丹麦环保署均认为 D4 可导致生育能力的受损, 具有生殖毒性^[9]且会导致肝脏和肺产生致命的损害^[10]。对于海水及淡水生物而言, D4 的最大无影响浓度为 10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[11]。D5 对水生生物最大无影响浓度为 17 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 超出则会对水生生物造成危害^[12], D5 在无脊椎动物和鱼类等水生生物的体内有显著的富集作用^[8]。并且 D5 会导致神经系统出现紊乱等不利影响^[13], 慢性中毒 2 年就会导致潜在的致癌作用^[14]。D6 的水生毒性以及其他方面暂未检测出明显的毒性。

环氧硅烷已经在北欧的不同环境介质中被检测到^[8]。2008 年加拿大环境部和健康部共同对部分有机硅进行了风险评估, 欧盟在 2009 年也公布了对 3 种环氧硅烷的风险评估报告。加拿大与欧盟的评估结果稍有不同, 且评估存在很多的不确定性, 但欧盟与加拿大一致将挥发性甲基硅氧烷列为优先污染物。

1 环境行为与归趋研究进展

目前已有一些有关甲基硅氧烷在水、污泥及沉积物、个人护理品、室内灰尘以及乳房植入物组织等介质中进行的研究。同时, 由于硅氧烷具有挥发性、持久性以及可长期运输性, 有研究者关于硅氧烷的分布(室内、公园、化妆品厂、工人血清等)、浓度及其是否有可能对北极等偏远地区有影响做了调查, 并对水生食物链是否具有生物富集性、生物放大性做了调查研究^[15]。

污水处理厂作为水体中甲基硅氧烷的主要来源, 是甲基硅氧烷水生环境的源头。因为它们具有高正辛醇/水分配系数($\lg K_{OC}$)值, 在水中存在的近 90% 的甲基硅氧烷被水中的悬浮物和污泥所吸

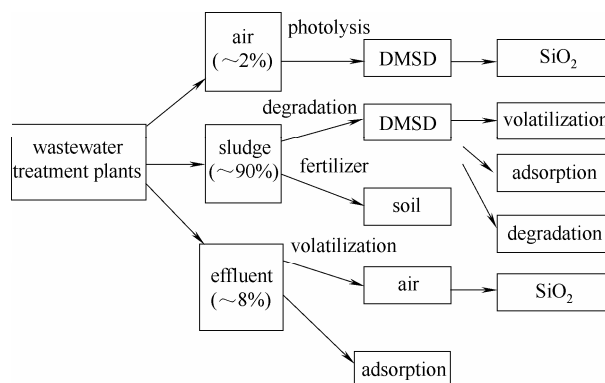
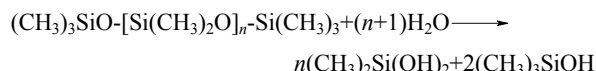


图 2 污水处理厂中甲基硅氧烷的环境行为

Fig.2 Environmental behavior of methyl siloxane in WWTPs

附,同时这个过程会降低挥发作用;通过挥发作用散失到大气中的甲基硅氧烷约占2%,剩余近8%将残留于生活污水中,在出水中存在。当吸附硅氧烷的活性污泥进入土壤环境后,又可被水解成单体(DMSD),具体反应如下^[16]



具体的环境归趋如图2所示。

2 国内外研究进展

2.1 甲基硅氧烷在环境中的存在形式及转化规律

国外对硅氧烷的研究较早,重视度较高。早在1997年,美国的Kala等^[17]就进行了硅氧烷的检测并指出其危害。1999年Chandra等^[18]以不同土壤湿度为变量,测得其中硅氧烷的浓度,得出土壤中的浓度与土壤湿度的关系以及不同湿度土壤对硅氧烷降解的影响。硅氧烷在土壤中最初的水解作用是被土壤矿物质催化,水解产物主要挥发到大气中在太阳光的作用下氧化或者继续被生物降解成最终的 SiO_2 、 H_2O 和 CO_2 。

1999年,加拿大颁布的环保法就开始对D5进行了筛选评估。2008年和2009年,加拿大和欧盟环境部和健康部分别对部分有机硅进行了风险评估,证实甲基硅氧烷的危害^[19-21],并将其划为环境中的优先污染物。

2001年Flassbeck等^[22]报道了女性乳房植入组织对血液造成的影响。2004年瑞典的空气、工业废水、污泥中分别检测到D4、D6、D5^[23]。2008年Almond等^[24]在原子水平研究了高温下硅氧烷分解的化学机理,其研究结果表明腐烂过程由甲基发挥作用,而除甲基以外的碳原子所连接的其他R基不会自动分解。2010年,Whelan等^[25]对河水中D5的环境行为进行了评估,并通过模型优化,有效地建立了有机碳分配系数, $\lg K_{\text{OC}}$ 值为5.8~6.33,平均值为6.12。这个模型可以模拟理想河流在到达平稳状态时,通过参数调控实现不同的D5浓度并推测出此河流的TOC值以及评价不同 K_{OC} 值的表现。

2.2 甲基硅氧烷在污水处理厂中的归趋及转化规律

早在1995年,Mueller等^[26]就调查了美国污水处理厂进出水中甲基硅氧烷的含量、去除及环境归趋,并对其环境风险做出了评价,认为污水处理厂中的甲基硅氧烷浓度低于最大无影响浓度。

2005年北欧的环境报告中指出^[27],在土壤、大气、水、沉积物、污泥以及生物样品中均检测到挥发性甲基硅氧烷,以D5为主;且污水处理厂为主要点源。

2012年加拿大污水处理厂和2013年西班牙东北地区的污水处理厂的研究均认为D5是主要的硅氧烷污染物^[28-29]。2012年挪威的米约萨湖的食物链中检测到D4、D5的存在^[8]。

希腊雅典的一个污水处理厂的调查结果显示^[15]:5种环状的(D3~D7),12种线状的(L3~L14)硅氧烷在水体和污泥样品中都被检测到,17种硅氧烷的浓度总和分别为 $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $75000\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。污水中主要的化合物是L11(总硅氧烷浓度的24%),L10(16%),D5(13%);在污泥中是D5(20%)和L10(15%)。链状和环状的硅氧烷在固相和液相中的分布不同。与环氧硅烷相比,线性的硅氧烷表现出更高的固液分布系数($\lg K_d$)。污水处理厂中硅氧烷主要通过污泥吸附、生物降解、挥发作用被去除。而关于它们的去除机制目前很少有研究。

对北京的一个污水处理厂中硅氧烷的调查显示^[30]:D3,D4,D5,D6在污水和污泥中是普遍存在的,它们在该污水处理厂每年输入量为78.2~387.7kg,去除率为59.3%~92.7%。无论是传统工艺还是 A^2/O ,除了污泥和悬浮颗粒的吸附作用,环氧硅烷主要在厌氧池中被去除。D3和D6在厌氧池中主要通过挥发作用被去除,D4和D5在厌氧池中主要通过微生物的水解作用被去除。由此可以看出,对于甲基硅氧烷的去除,可通过厌氧方式进行。因此,研究甲基硅氧烷厌氧生物降解及其机理是十分必要的。

2011年,Zhang等^[2]报道了中国另一个临近松花江的污水处理厂的污泥中硅氧烷的浓度,D4~D7依次为1~33、3~155、2~527、2~1350 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重)。该研究还报道了松花江的泥沙沉积物中甲基硅氧烷的存在状态及其在固、液、气相的分布情况。

高鹏园^[31]在2013年测定了大连市8个市政污水处理厂的40个污水样品及20个活性污泥样品中的18种甲基硅氧烷,结果显示:污水样品中,D4~D7这4种硅氧烷全部存在,进水浓度范围和出水浓度范围分别为 $0.0714\sim 0.2652\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.0489\sim 0.1540\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。去除工艺均为活性污泥法,由于甲基硅氧烷具有高吸附性,大部分被活性污泥所吸附。

2013年,Wang等^[29]研究了大连污水处理厂各

个处理工艺阶段的污水和污泥中甲基硅氧烷的分布和环境归趋。实验和模型结果表明,污泥吸附是主要途径,D4,D5,D6在水环境中的风险熵分别为0.3,0.3,0.5。

目前,国内高校和研究院纷纷对甲基硅氧烷展开研究。如广州地化所^[32]检测到城市与农村空气中D4浓度分别为 $0.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。大连海事大学^[33]以及哈尔滨工业大学^[2]均在当地污水处理厂进水检测到甲基硅氧烷的存在,并对甲基硅氧烷的分布和归趋做了研究,甲基硅氧烷的出水去除率最高可达92.7%,去除方式主要为挥发、吸附以及生物降解。

有研究者探讨了污水处理厂中硅氧烷的环境行为,进行研究的场所有北京污水处理厂、哈尔滨污水处理厂、瑞士污水处理厂、大连污水处理厂等,但对其去除机制以及生物降解机理的报道还十分罕见,应深入对硅氧烷生物降解机理的探究,为实现硅氧烷的生物降解提供理论基础。目前,相关污水处理厂中甲基硅氧烷的进出水浓度及污泥中浓度见表1。

2.3 甲基硅氧烷的检测方法

由于甲基硅氧烷背景值较高、易挥发等特性,其检测一直比较困难。目前使用的检测方法有GC-FID、GC-AED、GC-MS等,其中GC-MS使用最为广泛且结果准确。Sanchis等^[28]于2013年在GC-MS的基础上,建立了一种新的检测方法:GC-MS/MS,并使用其测定了17个污水处理厂的废水样品,发现D5是主要的硅氧烷污染物,进水中最高浓度是 $8.915 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,中值浓度是 $0.273 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此检测方法精确度较高,相对标准偏差低于16%。但由于甲基硅氧烷背景值极高,为使检测结果更加精确,还需要进一步净化检测装置、实验仪器等。

3 存在的问题与展望

3.1 存在的主要问题

目前,有关污水处理厂中甲基硅氧烷的研究内

容主要集中在以下几个方面:

(1) 针对污水处理厂中甲基硅氧烷的存在形式,研究对其进行有效去除的手段,现有的包括生物降解和污泥吸附去除等方法都表现出对污水厂甲基硅氧烷的去除效能,但关于生物降解机理的解析以及发挥主导作用特征菌群的识别与筛选还有待进一步研究。

(2) 研究采用不同处理工艺的污水处理厂中硅氧烷含量的变化趋势,明确污水处理厂不同处理工艺阶段的污水和污泥中甲基硅氧烷的分布以及环境归趋,从而确定实施有效去除甲基硅氧烷技术手段的污水厂出水控制断面,在特定工艺阶段中结合该断面污水处理工艺,辅以针对加强甲基硅氧烷去除的技术手段,实现污水厂出水中甲基硅氧烷浓度和其他水质参数均达标。

(3) 构建适合于污水处理厂应用的甲基硅氧烷处理体系,针对污水以及污泥中甲基硅氧烷的不同形态以及归趋,结合厌氧生物降解以及污泥吸附等处理方法,实现污水出水水质达标,污泥安全后期利用。

针对目前的研究,仍存在的主要问题有:

(1) 对污水处理厂污水中甲基硅氧烷的发生以及归趋的研究可作为开发甲基硅氧烷高效去除技术的研究背景,但仅仅明确硅氧烷在污水处理厂污水中的分布特点,还不能够实现去除甲基硅氧烷的目的。所以应继续寻找适合于污水处理厂应用的能够高效去除甲基硅氧烷的技术手段。

(2) 当前,污泥吸附是去除污水处理厂污水中甲基硅氧烷的主要途径,存在于水中的甲基硅氧烷被吸附至活性污泥中。但实质上该过程中的甲基硅氧烷只是从一种液相介质中转移到另一种固相介质中,污染物始终存在于环境介质中,并未将污染物转化为无害物质而彻底去除,因此存在于活性污泥中的甲基硅氧烷无法得到彻底处理,同时会为该污泥的后续处理增加难度。

(3) 目前缺少对能够特性降解环氧硅烷的功能

表1 各污水处理厂中进出水及污泥中甲基硅氧烷浓度

Table 1 Concentration of methyl siloxane in influent, effluent and sludge in WWTPs

Wastewater treatment plants(WWTPs)	Total concentration of methyl siloxane in influent/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Total concentration of methyl siloxane in effluent/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Total concentration of methyl siloxane in sludge/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
WWTPs in Greece	20	3.58	75000
WWTPs in Beijing	8.93	0.29	8730
WWTPs of Songhua river	4.45	0.42	2740
WWTPs in Dalian	2.19	0.75	5500

微生物的鉴定和筛选工作, 所以导致利用污水厂混合污泥降解硅氧烷效率不高, 同时应解析功能菌群降解硅氧烷机制机理, 从而针对特征菌群的特异生存条件调控污水厂各工艺断面运行参数, 实现对硅氧烷的高效去除。

3.2 未来的研究方向

(1) 生物降解机制: 生物降解不仅可以使甲基硅氧烷降解成无毒无害的小分子物质而彻底根除, 而且该工艺处理成本也相对较低。应该对其生物降解机制进行进一步的研究, 鉴定功能微生物、分析群落结构, 更加深入地了解掌握如何利用生物的方法来降解甲基硅氧烷乃至其降解机制。

(2) 污泥中的硅氧烷去向: 开展污水处理厂的活性污泥中甲基硅氧烷的转化规律、降解规律、后续的合理的处置方法、降低对环境的污染等研究。若有污泥硝化工艺的污水厂, 还需要考虑对厌氧硝化过程的影响。

(3) 检测手段: 硅氧烷研究进展缓慢的主要原因是其检测具有局限性。检测局限性主要有两点: 一是浓度较低、易挥发, 在检测过程中很容易将痕量的甲基硅氧烷挥发掉; 二是背景值高, 低浓度的甲基硅氧烷样品的检测结果存在误差。要想更深入地研究甲基硅氧烷在水处理工艺中的环境行为, 完善现有的检测方法, 开发新的高效、稳定、易操作的检测技术是非常必要的。

References

- [1] WANG D G, NORWOOD W, ALAEE M, *et al.* Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(5): 711-725.
- [2] ZHANG Z, QI H, REN N Q, *et al.* Survey of cyclic and linear siloxanes in sediment from the Songhua river and in sewage sludge from wastewater treatment plants, Northeastern China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, **60**(2): 204-211.
- [3] SIEBERT F. Verteilung von Siloxanen in der Umwelt (Sedimente, B/S den und Klirschlimme der Bundesrepublik Deutschland)[D]. Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1988.
- [4] Research In China. China Organic Silicon Industry Report, 2009—2010[R]. Beijing: RIC, 2010.
- [5] HORII Y, KANNAN K. Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, **55**(4): 701-710.
- [6] WANG R, MOODY R P, KONIECKI D, *et al.* Low molecular weight cyclic volatile methylsiloxanes in cosmetic products sold in Canada: implication for dermal exposure [J]. *Environment International*, 2009, **35**(6): 900-904.
- [7] GRIESSBACH E F C, LEHMANN R G. Degradation of polydimethylsiloxane fluids in the environment—a review [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(6): 1461-1468.
- [8] BORGA K, FJELD E, KIERKEGAARD A, *et al.* Food web accumulation of cyclic siloxanes in Lake Mjøsa, Norway [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(11): 6347-6354.
- [9] LASSEN C, HANSEN C L, MIKKELSEN S H, *et al.* Siloxanes-consumption, toxicity and alternatives: Environmental Project, No. 1031[R]. Danish Environmental Protection Agency, 2005.
- [10] LIEBERMAN M W, LYKISSA E D, BARRIOS R, *et al.* Cyclosiloxanes produce fatal liver and lung damage in mice [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, **107**(2): 161.
- [11] REGULATION E C. No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006, concerning the Registration[R]. Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), 1999.
- [12] GIESY J P, SOLOMON K, KACEW S. Report of the board of review for decamethylcyclotrisiloxane (D5)[R]. Ottawa, Canada, 2011.
- [13] HE B, RHODES B S, MILLER M R, *et al.* Octamethylcyclotetrasiloxane exhibits estrogenic activity in mice via ER α [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2003, **192**(3): 254-261.
- [14] EPA. Siloxane D5 in dry cleaning applications fact sheet[R]. USA: EPA, 2009.
- [15] BLETSOU A A, ASIMAKOPOULOS A G, STASINAKIS A S, *et al.* Mass loading and fate of linear and cyclic siloxanes in a wastewater treatment plant in Greece [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(4): 1824-1832.
- [16] XU S, LEHMANN R G, MILLER J R, *et al.* Degradation of polydimethylsiloxanes (silicones) as influenced by clay minerals [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(9): 1199-1206.
- [17] KALA S V, LYKISSA E D, LEBOVITZ R M. Detection and characterization of poly (dimethylsiloxane) s in biological tissues by GC/AED and GC/MS [J]. *Analytical Chemistry*, 1997, **69**(7): 1267-1272.
- [18] XU S, CHANDRA G. Fate of cyclic methylsiloxanes in soils(2): Rates of degradation and volatilization [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(22): 4034-4039.
- [19] Environment Canada, Health Canada. Screening assessment for the challenge. Decamethylcyclotrisiloxane (D4)[R]. Canada: Environment Canada, 2008.
- [20] Environment Canada, Health Canada. Screening assessment for the challenge. Decamethylcyclotrisiloxane (D5)[R]. Canada: Environment Canada, 2008.
- [21] Environment Canada, Health Canada. Screening assessment for the challenge. Decamethylcyclotrisiloxane (D6)[R]. Canada: Environment Canada, 2008.
- [22] FLASSBECK D, PFLEIDERER B, GRUMPING R, *et al.* Determination of low molecular weight silicones in plasma and blood of women after exposure to silicone breast implants by GC/MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, **73**(3): 606-611.
- [23] KAJ L, ANDERSSON J, COUSINS A P, *et al.* Results from the Swedish National Screening Programme 2004, Subreport 4: Siloxanes, IVL Report B1643[R]. Stockholm: Swedish National Research Institute, 2005.
- [24] ALMOND M J, BECERRA R, BOWES S J, *et al.* A mechanistic

- study of cyclic siloxane pyrolyses at low pressures [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**(45): 6856-6861.
- [25] WHELAN M J, VAN E R, GORE D, *et al.* Dynamic multi-phase partitioning of decamethylcyclopentasiloxane (D5) in river water [J]. *Water Research*, 2010, **44**(12): 3679-3686.
- [26] MUELLER J A, DI T D M, MAIELLO J A. Fate of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) in the atmosphere and in sewage treatment plants as an estimation of aquatic exposure [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1995, **14**(10): 1657-1666.
- [27] LENNART K, SCHLABACH M, ANDWESSON J, *et al.* Siloxanes in the Nordic Environment[R]. Denmark: Nordic Council of Ministers, 2005.
- [28] SANCHIS J, MARTINEZ E, GINEBRED A, *et al.* Occurrence of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater, surface water and sediments from Catalonia [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **443**: 530-538.
- [29] WANG D G, STEER H, TAIT T, *et al.* Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in biosolid amended soil, influent, effluent, receiving water, and sediment of wastewater treatment plants in Canada [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(5): 766-773.
- [30] XU L, SHI Y, CAI Y. Occurrence and fate of volatile siloxanes in a municipal wastewater treatment plant of Beijing, China [J]. *Water Research*, 2013, **47**(2): 715-724.
- [31] 高鹏园. 市政污水中甲基硅氧烷赋存形态的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2013.
GAO P Y. Occurrence of siloxanes in municipal wastewater treatment plant[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2013.
- [32] WANG X M, LEE S C, SHENG G Y, *et al.* Cyclic organosilicon compounds in ambient air in Guangzhou, Macau and Nanhai, Pearl River Delta [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16**(11): 1447-1454.
- [33] 申凯. 有机硅氧烷在市政废水处理厂的归趋研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2014.
SHEN K. Fate of volatile methylsiloxanes in a wastewater treatment plant[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2014.